

УДК 620.22:669.018.25

А. Ф. Лисовский, докт. техн. наук

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев,
Украина*

РОЛЬ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ В ФОРМИРОВАНИИ ГРАДИЕНТНЫХ СТРУКТУР В СПЕЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ

The paper present the results of investigations into influence of interface boundaries on the formation of gradient structures into cemented carbide articles. It is the theoretical basis for formation of different forms of gradient structures. The gradient structures are formed by using a treatment of an article with metal melts.

Структура спеченных твердых сплавов формируется в период жидкофазного спекания, после завершения которого образуются высокоразвитые контактные карбид–карбид и межфазные карбид–связки поверхности. Острая дискуссия об отсутствии или существовании в твердых сплавах WC–Co карбидного скелета завершилось в пользу последней трактовки [1]. Достигнув на электронном микроскопе разрешающей способности 0,2 нм, авторы [2] обнаружили, что в твердых сплавах WC–Co существуют границы WC/WC, на которых кобальт отсутствует, а также контактные зоны, содержащие прослойки из атомов кобальта толщиной 1, 5, 10 нм и более. Применив высокоразрешающий Atom-Probe анализ в сочетании с STEM/EDS анализом, авторы [3] установили, что все исследованные границы WC/WC имели, по крайней мере, один атомный слой кобальта. После введения в твердые сплавы WC–Co карбида хрома на всех границах WC/WC также был обнаружен хром и кобальт. Вышеизложенная структура контактной WC/WC границы укладывается в классические представления о межфазной поверхности как о зоне определенной толщины, содержащей атомы объемных фаз, высокую плотность дефектов и обладающей повышенной энергией по сравнению с объемными фазами. В теории поверхностных явлений эта зона рассматривается как самостоятельная фаза, имеющая свойства, отличные от свойств объемных фаз, и к которой применимы все термодинамические функции состояния. Одной из отличительных особенностей этой зоны является существование в ней поверхностного натяжения [4].

В связи с вышеизложенным для твердых сплавов WC–Co актуальным становится определение толщины δ контактной зоны WC/WC. Мы будем считать, что частицы карбида WC разделены прослойками кобальтовой фазы в том случае, если прослойки сохраняют свойства объемной кобальтовой фазы. Это возможно при условии, что прослойка кобальта имеет такую же кристаллическую структуру, как объемная кобальтовая фаза. Очевидно, что прослойки кобальта, стесненные частицами WC до толщины 0,6 нм, не имеют кристаллической структуры и все они могут быть отнесены к контактной зоне WC/WC, а прослойки толщиной более 0,6 нм способны создать кристаллическую структуру объемной фазы. В этом случае следует рассматривать частицы WC как разделенные кобальтовой фазой. Аналогичную структуру имеют межфазные поверхности WC/Co, а также контактные и межфазные поверхности в спеченных твердых сплавах WC–Ni, WC–Fe, WC–Co,Ni, WC–Co,Re, (Ti,W)C–WC–Co и др.

Для описания процессов, протекающих с участием межфазных поверхностей, важной характеристикой является поверхностная энергия и натяжение. В настоящее время хорошо разработаны методы экспериментального определения только поверхностной энергии и натяжения на границе раздела жидкость – газ, методы определения этих величин на других межфазных границах далеки от совершенства. В связи с этим при анализе влияния значений межфазных энергий и натяжений на протекание различных процессов пользуются безраз-

мерными комплексами – косинусом краевого угла смачивания θ и косинусом двугранного угла φ [5, 6]

$$\cos \theta = (\gamma_{14} - \gamma_{13}) / \gamma_{34};$$
$$\cos \varphi / 2 = \gamma_{11} / 2\gamma_{13}.$$

где γ_{14} , γ_{13} , γ_{34} , γ_{11} – поверхностные натяжения соответственно на межфазных поверхностях твердое тело – газ, твердое тело – жидкость, жидкость – газ и твердое тело – твердое тело.

В дальнейшем мы будем обозначать твердые фазы индексами 1 и 2, жидкую – 3, газообразную – 4, а межфазные поверхности сочетанием индексов контактирующих фаз. С физической точки зрения краевой угол смачивания определяет способность жидкой фазы проникать в капилляры, а двугранный угол – способность проникать по контактными границам частиц.

В зависимости от соотношения поверхностных натяжений все композиционные материалы разделены на два класса [7]. К первому классу отнесены материалы, у которых $\gamma_{11} / 2\gamma_{13} > 1$. В этих композиционных материалах в процессе жидкофазного спекания образуются неравновесные двугранные углы, контактные поверхности твердое тело – твердое тело являются неустойчивыми и в благоприятных условиях, например, при погружении композиционного тела в металлический расплав, они исчезают, а вместо них образуются менее энергоемкие межфазные поверхности твердое тело – жидкость. В результате этого процесса происходит поглощение жидкой фазы спеченным беспористым композиционным телом [8]. К композициям первого класса относятся спеченные твердые сплавы WC–Co; WC–Ni; WC–Co, Ni; WC–Co, Re; WC–Co, Ni, Fe; TiC–Co; TiC–Ni; TiC–Ni, Mo; Cr₃C₂–Ni; WC–TiC–Co.

Ко второму классу относятся композиции, у которых $\gamma_{11} / 2\gamma_{13} \leq 1$. В этих композициях образуются равновесные двугранные углы, и они не поглощают металлические расплавы. К таким композициям относятся WC–Cu; Cr₃C₂–Cu; W–Ag; Ni–Pb.

Следует отметить, что технологии создания градиентных структур в композициях I-го и II-го классов могут коренным образом отличаться. Под градиентной структурой в спеченных твердосплавных изделиях мы подразумеваем изменение в определенном направлении содержания карбидных частиц и связующей фазы, их размеров, состава, а также стереологических характеристик (удельных межфазных и контактных поверхностей, связности и т.п.), в результате чего возникают дифференцированные по объему физико-механические и эксплуатационные свойства изделия.

Одной из прогрессивных технологий создания градиентных структур в спеченных твердых сплавах, которые относятся к первому классу композиций, является высокотемпературная обработка металлическими расплавами окончательно спеченных изделий (технология ОМР). Технология ОМР основана на явлении поглощения металлических расплавов спеченными композиционными телами и позволяет получать градиентные структуры на микро- и наноуровне [9]. В процессе проникновения металлического расплава в твердосплавное изделие происходит разделение карбидных частиц жидкой фазой, увеличивается содержание связующей фазы, а также толщина ее прослоек, уменьшается связность карбидного скелета. Задавая различный состав металлического расплава, можно изменять состав связующей фазы и ее тонкую структуру, управлять полиморфными превращениями в кобальтовой фазе [8, 10].

Технология ОМР не применима для создания градиентных структур в композиционных материалах второго класса, потому что эти материалы не поглощают металлические расплавы. В композиционных материалах второго класса градиентные структуры, как правило, получают путем послойного прессования смесей с различным содержанием связки, тугоплавких частиц и их размеров. В период жидкофазного спекания такие слои представляют капиллярно-дисперсные системы, в которых жидкость движется в объём, имеющий более высокий капиллярный потенциал. В связи с тем, что при жидкофазном спекании протекает интенсивный процесс усадки брикета, перераспределение жидкости в объёме спекаемого изделия под дейст-

вию капиллярных сил протекает в незначительной степени и в спекаемом изделии формируется требуемая градиентная структура. При изготовлении крупногабаритных твердосплавных изделий градиентные структуры могут быть созданы в результате капиллярной сварки частей изделия, изготовленных из различных марок твердых сплавов [8]. При изготовлении таких изделий важной проблемой является заполнение жидкой фазой плоских капилляров, образуемых соединяемыми поверхностями. Этот процесс легко протекает при сварке композиций второго класса, так как в этих композициях устойчивыми являются жидкие прослойки практически любого размера [11]. В композициях первого класса существует критический размер (d_k) полости, которая может быть заполнена жидкой фазой. Размер этой полости определяется действием поверхностных натяжений на границах твердое тело – твердое тело γ_{11} , твердое тело – жидкость γ_{13} и жидкость – газ γ_{34} [11]

$$d_k = \frac{K}{S_v} \left(\frac{u}{1-u} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\gamma_{34} \cos \Theta}{(\gamma_{11} - 2\gamma_{13})},$$

где K – коэффициент, учитывающий геометрическую форму карбидных частиц;

S_v – удельная поверхность карбидных частиц;

u – объемная доля жидкой фазы в твердом сплаве при температуре сварки.

Все полости, размер которых превышает d_k , не заполняются жидкой фазой.

Исследованиями термодинамики миграции металлических расплавов в трехфазных спеченных композиционных материалах мы в работе [12] установили, что в зависимости от соотношения поверхностных натяжений на контактных и межфазных границах возможно образование шести типов структур (см. табл.).

Классификация композиционных материалов по способности поглощать жидкую фазу

Тип структуры	Условия проникновения жидкости	Конечная структура композиции
I	$\gamma_{11} > 2\gamma_{13}$ $\gamma_{22} > 2\gamma_{23}$ $\gamma_{12} > \gamma_{13} + \gamma_{23}$	Все частицы разделены жидкостью
II	$\gamma_{11} > 2\gamma_{13}$ $\gamma_{22} \leq 2\gamma_{23}$ $\gamma_{12} > \gamma_{13} + \gamma_{23}$	В структуре сохраняются сростки и агрегаты частиц 22
III	$\gamma_{11} > 2\gamma_{13}$ $\gamma_{22} \leq 2\gamma_{23}$ $\gamma_{12} \leq \gamma_{13} + \gamma_{23}$	В структуре сохраняются сростки частиц 22 и 12
IV	$\gamma_{11} > 2\gamma_{13}$ $\gamma_{22} > 2\gamma_{23}$ $\gamma_{12} \leq \gamma_{13} + \gamma_{23}$	В структуре сохраняются сростки частиц 12
V	$\gamma_{11} \leq 2\gamma_{13}$ $\gamma_{22} \leq 2\gamma_{23}$ $\gamma_{12} > \gamma_{13} + \gamma_{23}$	В структуре сохраняются сростки частиц 11 и 22
VI	$\gamma_{11} \leq 2\gamma_{13}$ $\gamma_{22} \leq 2\gamma_{23}$ $\gamma_{12} \leq \gamma_{13} + \gamma_{23}$	Жидкость в композицию не проникает

Исследованиями установлено, что к композициям, образующим I тип структур, относятся материалы, созданные различным сочетанием карбидов переходных металлов TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Cr₃C₂, Mo₂C, WC и одним из металлов группы железа (Fe, Co, Ni), применяемым в качестве связки.

К композициям, образующим II тип структур, относятся преимущественно материалы, сочетающие карбиды и нитриды переходных металлов и неметаллов. В этих материалах металлические расплавы проникают по контактными границам карбидных частиц 11, межфазным границам карбид – нитрид 12 и не проникают по контактными границам нитридных частиц 22. Одним из примеров такой структуры является структура, полученная при взаимодействии в вакууме композиции WC–Si₃N₄–Co с расплавом кобальта при 1610 К. Расплав кобальта не проникал по границам Si₃N₄–Si₃N₄, в результате чего в структуре присутствовали агрегаты этих частиц.

Композиции на основе нитридов тугоплавких металлов, как правило, не взаимодействуют с химически равновесными металлическими расплавами, сохраняя исходную структуру (VI тип). Исследованиями установлено, что к таким композициям относятся материалы на основе нитридов металлов AlN–TiN–NiTi; TiN–Si₃N₄–NiTi, а также карбонитридов Ti(CN)–Zr(CN)–Ni.

В работе [12] впервые было предсказано формирование градиентных структур на мезоуровне в виде создания агрегатов частиц тугоплавкой фазы. Такая структура была реализована в спеченном твердом сплаве (Ti,W)C–WC–Co после его взаимодействия с расплавом никеля [13].

Проведенный анализ показал, что исследования формирования градиентных структур с позиций теории поверхностных явлений являются плодотворными как для понимания сущности протекающих процессов, прогнозирования новых структур, так и создания новых технологий.

Литература

1. Roebuck B. and Almond E. A. Deformation and Fracture Processes and the Physical Metallurgy of WC-Co Hard Metals. // Int. Materials Reviews. – 1988. – 33, N 2. – P. 90–110.
2. Jayaram V. Sinclar R. Defection of Thin Intergranular Cobalt Layers in WC–Co Composites by Lattice Imaging // J. Amer. Ceram. Soc. – 1983. – 66, N 8. – P. 131–139.
3. Henjered A., Hellsing M., Andres H. O., Norden H. The presence of cobalt at WC/WC interfaces. // Sci. Hard Mater. Proc. Int. Conf., Rhodes, 23–28 Sept. 1984. – Bristol: Boston, 1986. – P. 303–309.
4. Семченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Гостехиздат, 1957. – 491 с.
5. Найдич Ю. В. О корректности и экспериментальной проверке уравнения Юнга для краевого угла смачивания твердых тел жидкостями // В кн.: физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. К.: Наук. Думка, 1971. – С. 26–32.
6. Smith C. S. Grains, phases and interfaces: An interpretation of microstructure // Trans. Amer. Inst. Mining and Met. Eng. – 1948. – 175. – P. 15–51.
7. Lisovsky A. F. Formation of Nonequilibrium Dihedral Angeles in Composite Materials // Int. J. Powder Metallurgy, 1990. – 26, N 1. – P. 45–49.
8. Лисовский А. Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах. – К.: Наук. Думка, 1984. – с. 256.
9. Лисовский А. Ф., Ткаченко Н. В. Создание градиентных структур в спеченных твердых сплавах // Сверхтв. материалы, 1995. – № 1. – С. 27–34.
10. Lisovsky A. F., Tkachenko N. V. Composition and Structure of Cemented Carbides Produced by MMI-process // Powder Met. Intern., 1991. – 23, N 3. – P. 157–161.
11. Лисовский А. Ф. Устойчивость жидких металлических прослоек в процессе спекания композиций // Порошковая металлургия, 1991. – № 1. – С. 11–17.
12. Лисовский А. Ф., Грачева Т. Э. Термодинамика миграции металлических расплавов в трехфазных спеченных композиционных материалах // ИФЖ. – 1990. – 59, № 2. – С. 243–247.
13. Lisovsky A. F., Gracheva T. E. Some peculiarities of structure formation of (Ti,W)C–WC–Co sintered carbides when interacting with metal melts // Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials, 1992. – 11, N 2. – P. 83–87.

Поступила 04.07.07.